


Novel 1,2,4-triazole derivatives, processes for the preparation of these compounds, and acaricides and insecticides containing them

Patent Number: DE3717865
Publication date: 1988-12-15
Inventor(s): WEGNER PETER DIPL CHEM DR (DE); HOEMBERGER GUENTER DIPL CHEM D (DE); BAUMERT DIETRICH DIPL BIOL DR (DE)
Applicant(s): SCHERING AG (DE)
Requested Patent: ☐ DE3717865
Application Number: DE19873717865 19870526
Priority Number (s): DE19873717865 19870526
IPC Classification: C07D249/12; C07D401/12; C07D401/14; A01N43/653
EC Classification: A01N43/653, C07D249/12
Equivalents:

Abstract

The invention relates to novel 1,2,4-triazole derivatives of the general formula I  in which Z, R<1>, R<2> and R<3> have the meaning given in the description, to processes for the preparation of these compounds, to acaricides and insecticides containing them, and to their use.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑪ DE 37 17 865 A 1

②① Aktenzeichen: P 37 17 865.2
②② Anmeld tag: 26. 5. 87
②③ Offenlegungstag: 15. 12. 88

⑤① Int. Cl. 4:
C 07 D 249/12
C 07 D 401/12
C 07 D 401/14
A 01 N 43/653
// (C 07 D 249/12,
207:325,213:62,
207:36,213:28)

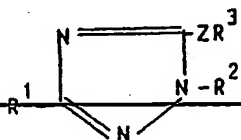
DE 37 17 865 A 1

⑦① Anmelder:
Schering AG, 1000 Berlin und 4709 Bergkamen, DE

⑦② Erfinder:
Wegner, Peter, Dipl.-Chem. Dr.; Hömberger, Günter,
Dipl.-Chem. Dr.; Baumert, Dietrich, Dipl.-Biol. Dr.,
1000 Berlin, DE

⑤④ Neue 1,2,4-Triazolderivate, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende akarizide und insektizide Mittel

Die Erfindung betrifft neue 1,2,4-Triazolderivate der allgemeinen Formel I



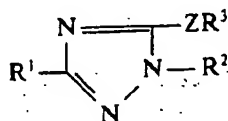
(I)

in der Z, R¹, R² und R³ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende akarizide und insektizide Mittel und deren Verwendung.

DE 37 17 865 A 1

Patentansprüche

1. 1,2,4-Triazol-Derivate der allgemeinen Formel I



(I)

in der

R^1, R^2 gleich oder verschieden sein können und einen Phenylrest darstellen, der ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden mit Halogen, Hydroxy, C_{1-4} -Alkyl, Halogen- C_{1-4} -alkyl, C_{3-6} -Cycloalkyl, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl, Phenyl- C_{1-6} -alkyl, C_{2-6} -Alkenyl, Halogen- C_{2-6} -alkenyl, Phenyl- C_{2-6} -alkenyl, C_{2-6} -Alkiny, Halogen- C_{2-6} -alkinyl, Phenyl- C_{2-6} -alkinyl, Phenyl- C_{1-6} -alkoxy, Phenyl- C_{3-10} -cycloalkoxy, Phenyl- C_{3-6} -cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy, Phenyl- C_{2-6} -alkenyloxy, Phenyl- C_{2-6} -alkinyloxy, C_{1-6} -Alkoxy, Halogen- C_{1-6} -alkoxy, C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-6} -alkoxy, C_{1-4} -Alkylthio- C_{1-6} -alkoxy, C_{1-4} -Alkylamino- C_{1-6} -alkoxy, Di- C_{1-4} -alkylamino- C_{1-6} -alkoxy, C_{2-6} -Alkinyloxy, Halogen- C_{2-6} -alkinyloxy, C_{2-6} -Alkenyloxy, Halogen- C_{2-6} -alkenyloxy, C_{3-6} -Cycloalkyloxy, C_{3-6} -Cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy, C_{2-6} -Alkylthio, C_{1-6} -Alkylsulfanyl, C_{1-6} -Alkylsulfonyl, Halogen- C_{3-6} -cycloalkoxy, C_{1-6} -Alkylthio, Halogen- C_{1-6} -alkylthio, C_{1-6} -Alkylsulfanyl, C_{1-6} -Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenoxy, Amino, C_{1-4} -Alkylamino, Di- C_{1-4} -alkylamino, C_{1-6} -Alkylaryloxy, Nitroaryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C_{1-6} -Alkylarylamino, Aryl-N- C_{1-6} -alkylamino, C_{1-6} -Alkoxy-carbonyl, Halogen- C_{1-6} -alkoxy-carbonyl, Phenyl- C_{1-6} -alkoxy-carbonyl, C_{3-10} -Cycloalkyloxy-carbonyl, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyloxy-carbonyl, C_{3-6} -Cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy-carbonyl, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy-carbonyl, C_{3-6} -Cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy-carbonyl, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy-carbonyl, Pyridyloxy, Halogen-pyridyloxy, Halogen- C_{1-4} -alkyl-pyridyloxy, Morpholino, Piperidino, Pyrrolidino, N-Pyrrolyl, Cyano, Nitro oder mit der Gruppe OX substituiert sein kann, wobei

X für einen Acylrest $\text{R}^6\text{CO}-$ oder einen Sulfonylrest R_6SO_2- steht, wobei R^6 C_{1-6} -Alkyl, Halogen- C_{1-6} -alkyl, C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-6} -alkyl, C_{1-4} -Alkylamino- C_{1-6} -alkyl, Di- C_{1-4} -alkylamino- C_{1-6} -alkyl, C_{3-6} -Cycloalkyl, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl, C_{2-6} -Alkyl, Halogen- C_{2-6} -alkyl, C_{2-6} -Alkenyl, Halogen- C_{2-6} -alkenyl, Phenyl oder Halogenphenyl bedeutet und Z für Sauerstoff, Schwefel oder eine Sulfinyl- oder Sulfonyl-Gruppe steht und R^3 C_{1-6} -Alkyl, Halogen- C_{1-6} -alkyl, C_{3-6} -Cycloalkyl, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl, Phenyl- C_{1-6} -alkyl, Phenyl- C_{2-6} -alkyl, Halogen- C_{2-6} -alkyl und Phenyl bedeutet, wobei

der Phenylrest ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden mit Halogen, Hydroxy, C_{1-4} -Alkyl, Halogen- C_{1-4} -alkyl, C_{3-6} -Cycloalkyl, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl, Phenyl- C_{1-6} -alkyl, C_{2-6} -Alkenyl, Halogen- C_{2-6} -alkenyl, Phenyl- C_{2-6} -alkenyl, C_{2-6} -Alkyl, Halogen- C_{2-6} -alkyl, Phenyl- C_{2-6} -alkyl, Phenyl- C_{1-6} -alkoxy, Phenyl- C_{3-10} -cycloalkoxy, Phenyl- C_{3-6} -cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy, Phenyl- C_{2-6} -alkenyloxy, Phenyl- C_{2-6} -alkinyloxy, C_{1-6} -Alkoxy, Halogen- C_{1-6} -alkoxy, C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-6} -alkoxy, C_{1-4} -Alkylthio- C_{1-6} -alkoxy, C_{1-4} -Alkylamino- C_{1-6} -alkoxy, Di- C_{1-4} -alkylamino- C_{1-6} -alkoxy, C_{2-6} -Alkinyloxy, Halogen- C_{2-6} -alkinyloxy, Halogen- C_{2-6} -alkenyloxy, C_{3-6} -Cycloalkyloxy, C_{3-6} -Cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy, C_{1-6} -Alkylthio, Halogen- C_{1-6} -alkylthio, C_{1-6} -Alkylsulfanyl, C_{1-6} -Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenoxy, Amino, C_{1-4} -Alkylamino, Di- C_{1-4} -alkylamino, C_{1-6} -Alkylaryloxy, Nitroaryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C_{1-6} -Alkylarylamino, Aryl-N- C_{1-6} -alkylamino, C_{1-6} -Alkoxy-carbonyl, Halogen- C_{1-6} -alkoxy-carbonyl, Phenyl- C_{1-6} -alkoxy-carbonyl, C_{3-10} -Cycloalkyloxy-carbonyl, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyloxy-carbonyl, C_{3-6} -Cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy-carbonyl, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy-carbonyl, Phenyl- C_{3-6} -cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy-carbonyl, Halogen- C_{3-6} -cycloalkyl- C_{1-4} -alkoxy-carbonyl, Pyridyloxy, Halogen-pyridyloxy, Halogen- C_{1-4} -alkyl pyridyloxy, Morpholino, Piperidino, Pyrrolidino, N-Pyrrolyl, Cyano, Nitro oder mit der Gruppe OX substituiert sein kann, wobei

X die oben angegebene Bedeutung hat, sowie deren Säureadditionssalze.

2. 1,2,4-Triazolderivate gemäß Anspruch 1, worin eines oder mehrere H-Atome der Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Alkylsulfanyl- oder Alkylsulfonyl-Gruppe durch eines oder mehrere Halogenatome substituiert ist.

3. 1,2,4-Triazolderivate gemäß Anspruch 1, worin

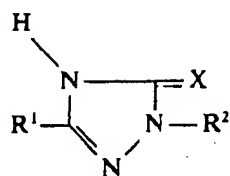
R_1, R_2 Phenyl oder Halophenyl, wobei Halogen ein- oder mehrfach vorhanden ist,

R_3 Phenyl, C_{1-5} -Alkylphenyl, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl, C_{2-3} -Alkyl, C_{1-3} -Alkylphenyl oder Di-halo-cyclopropyl- C_{1-3} -alkyl und

X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten.

4. Verfahren zur Herstellung von 1,2,4-Triazolderivaten und deren Säureadditionssalzen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) 1,2,4-Triazol-5-one oder 1,2,4-Triazol-5-thione der allgemeinen Formel II



(II)

5

worin R¹ und R² die in der Formel I angegebene Bedeutung haben und X für Sauerstoff oder Schwefel steht, mit einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel III

10

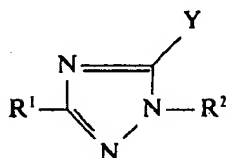


(III)

worin

R³ die in Formel I angegebene Bedeutung hat und Y für Halogen, eine Alkylsulfonyloxy- oder eine Arylsulfonyloxy-Gruppe steht, oder
b) 1,2,4-Triazolderivate der allgemeinen Formel IV

15



(IV)

20

in der Y Chlor, Brom, Jod, eine Alkylsulfonyloxy- oder eine Arylsulfonyloxy-Gruppe bedeutet, mit einem Alkohol oder einem Thioalkohol der allgemeinen Formel V

25



(V)

30

worin

R³ die in Formel I angegebene Bedeutung hat und Z für Sauerstoff oder Schwefel steht, in Gegenwart einer Base, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels umgesetzt und falls Z für eine Sulfinyl- oder Sulfonyl-Gruppe steht, gegebenenfalls aus den Verbindungen der Formel I, in der Z für Schwefel steht, mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, Natriumperjodat, Persäuren oder Kaliumpermanganat gegebenenfalls unter Verwendung eines inerten Lösungsmittels zur Reaktion bringt und gegebenenfalls anschließend in an sich bekannter Weise die so erhaltenen Verbindungen mit einer Säure zu den entsprechenden Säureadditionssalzen umsetzt.

35

5. Akarizide und insektizide Mittel, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 3.

40

6. Akarizide und insektizide Mittel gemäß Anspruch 5 allein oder in Mischung miteinander oder mit anderen akariziden, insektiziden und/oder fungiziden Wirkstoffen.

7. Akarizide und insektizide Mittel gemäß Anspruch 6 in Mischung mit festen oder flüssigen Träger- und/oder Hilfsstoffen.

8. Verwendung von Verbindungen gemäß Ansprüchen 1 bis 3 zur Bekämpfung von Insekten und Milben.

45

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue 1,2,4-Triazolderivate, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß den Ansprüchen.

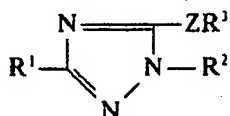
50

Viele 1,2,4-Triazol-Verbindungen, bei denen die Triazolgruppe als Substituent an einer Molekülgruppe auftritt, sind bekannt. Die Verbindungen haben meist eine fungizide bzw. antimykotische Wirkung (z. B. EP 1 45 294, 1 75 278 und 1 82 188).

Es sind aber auch 1,2,4-Triazolverbindungen mit pestizider Wirkung bekannt, die an den C-Atomen in 3- und 5-Stellung mit Arylgruppen substituiert sind (EP 36 711).

55

Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel I



(I)

60

in der

R¹, R² gleich oder verschieden sein können und einen Phenylrest darstellen, der ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden mit Halogen, Hydroxy, C₁-₄-Alkyl, Halogen-C₁-₄-alkyl, C₃-₆-Cycloalkyl, Halogen-C₃-₆-cycloalkyl, Phenyl-C₁-₆-alkyl, C₂-₆-Alkenyl, Halogen-C₂-₆-alkenyl, Phenyl-C₂-₆-alkenyl, C₂-₆-Alkynyl, Halogen-C₂-₆-alkynyl, Phenyl-C₂-₆-alkynyl, Phenyl-C₁-₆-alkoxy, Phenyl-C₃-₁₀-cycloalkoxy, Phenyl-C₃-₆-cycloalkyl-C₁-₄-alkoxy,

65

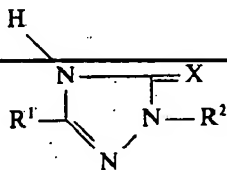
Phenyl-C₂₋₆-alkenyloxy, Phenyl-C₂₋₆-alkinyloxy, C₁₋₆-Alkoxy, Halogen-C₁₋₆-alkoxy, C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₆-alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio-C₁₋₆-alkoxy, C₁₋₄-Alkylamino-C₁₋₆-alkoxy, Di-C₁₋₄-alkylamino-C₁₋₆-alkoxy, C₂₋₆-Alkinyloxy, Halogen-C₂₋₆-alkinyloxy, C₂₋₆-Alkenyloxy, Halogen-C₂₋₆-alkenyloxy, C₃₋₆-Cycloalkyloxy, C₃₋₆-Cycloalkyl-C₁₋₄-alkoxy, Halogen-C₃₋₆-cycloalkyl-C₁₋₄-alkoxy, Halogen-C₃₋₆-cycloalkoxy, C₁₋₆-Alkylthio, Halogen-C₁₋₆-alkylthio, C₁₋₆-Alkylsulfinyl, C₁₋₆-Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenoxy, Amino, C₁₋₄-Alkylamino, Di-C₁₋₄-alkylamino, C₁₋₆-Alkylaryloxy, Nitroaryloxy, Arylamino, Halogenarylamino, C₁₋₆-Alkylarylamino, Aryl-N-C₁₋₆-alkylamino, C₁₋₆-Alkoxy-carbonyl, Phenyl-C₁₋₆-alkoxy-carbonyl, C₃₋₁₀-Cycloalkyloxy-carbonyl, Halogen-C₃₋₆-cycloalkyloxy-carbonyl, C₃₋₆-Cycloalkyl-C₁₋₄-alkoxy-carbonyl, Halogen-C₃₋₆-cycloalkyl-C₁₋₄-alkoxy-carbonyl, Phenyl-C₃₋₆-cycloalkyl-C₁₋₄-alkoxy-carbonyl, Halogen-C₃₋₆-cycloalkyl-C₁₋₄-alkylamino, Pyridyloxy, Halogen-pyridyloxy, Halogen-C₁₋₄-alkyl-pyridyloxy, Morpholino, Piperidino, Pyrrolidino, N-Pyrrolyl, Cyano, Nitro oder mit der Gruppe OX substituiert sein kann, wobei X für einen Acylrest R⁶CO- oder einen Sulfonylrest R⁶SO₂- steht, wobei R⁶ C₁₋₅-Alkyl, Halogen-C₁₋₆-alkyl, C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₆-alkyl, C₁₋₄-Alkylamino-C₁₋₆-alkyl, Di-C₁₋₄-alkylamino-C₁₋₆-alkyl, C₃₋₆-Cycloalkyl, Halogen-C₃₋₆-cycloalkyl, C₂₋₆-Alkyl, Halogen-C₂₋₆-alkyl, C₂₋₆-Alkenyl, Halogen-C₂₋₆-alkenyl, Halogen-C₂₋₆-alkinyl, C₃₋₆-Cycloalkyl, Halogen-C₃₋₆-cycloalkyl, C₂₋₆-Alkyl, Halogen-C₂₋₆-alkyl, C₂₋₆-Alkenyl, Halogen-C₂₋₆-alkenyl, Halogen-C₂₋₆-alkinyl, Halogen-C₃₋₆-cycloalkyl-C₁₋₆-alkyl, Phenyl-C₁₋₆-alkyl, Phenyl-C₂₋₆-alkenyl, Phenyl-C₂₋₆-alkinyl und Phenyl bedeutet, wobei der Phenylrest ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden mit Halogen, Hydroxy, C₁₋₄-Alkyl, Halogen-C₁₋₄-alkyl, C₃₋₆-Cycloalkyl, Halogen-C₃₋₆-cycloalkyl, Phenyl-C₁₋₆-alkyl, C₂₋₆-Alkenyl, Halogen-C₂₋₆-alkenyl, Phenyl-C₂₋₆-alkenyl, C₂₋₆-Alkyl, Halogen-C₁₋₆-alkyl, Phenyl-C₂₋₆-alkyl, Phenyl-C₁₋₆-alkoxy, Phenyl-C₃₋₁₀-cycloalkoxy, Phenyl-C₃₋₆-cycloalkyl-C₁₋₄-alkoxy, Phenyl-C₂₋₆-alkenyloxy, Phenyl-C₂₋₆-alkinyloxy, C₁₋₆-Alkoxy, Halogen-C₁₋₆-alkoxy, C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₆-alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio-C₁₋₆-alkoxy, C₁₋₄-Alkylamino-C₁₋₆-alkoxy, Di-C₁₋₄-alkylamino-C₁₋₆-alkoxy, C₂₋₆-Alkinyloxy, Halogen-C₂₋₆-alkinyloxy, C₂₋₆-Alkenyloxy, Halogen-C₂₋₆-alkenyloxy, C₃₋₆-Cycloalkyloxy, C₃₋₆-Cycloalkyl-C₁₋₄-alkoxy, Halogen-C₃₋₆-cycloalkyl-C₁₋₄-alkoxy, Halogen-C₃₋₆-cycloalkoxy, C₁₋₆-Alkylthio, Halogen-C₁₋₆-alkylthio, C₁₋₆-Alkylsulfinyl, C₁₋₆-Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenoxy, Amino, C₁₋₄-Alkylamino, Di-C₁₋₄-alkylamino, Aryl-N-C₁₋₆-alkylamino, C₁₋₆-Alkoxy-carbonyl, Halogen-C₁₋₆-alkoxy-carbonyl, Phenyl-C₁₋₆-alkoxy-carbonyl, C₃₋₁₀-Cycloalkyloxy-carbonyl, Halogen-C₃₋₆-cycloalkyloxy-carbonyl, C₃₋₆-Cycloalkyl-C₁₋₄-alkoxy-carbonyl, Halogen-C₃₋₆-cycloalkyl-C₁₋₄-alkoxy-carbonyl, Phenyl-C₃₋₆-cycloalkyl-C₁₋₄-alkoxy-carbonyl, Halogen-C₃₋₆-cycloalkyl-C₁₋₄-alkylamino, Pyridyloxy, Halogen-pyridyloxy, Halogen-C₁₋₄-alkyl-pyridyloxy, Morpholino, Piperidino, Pyrrolidino, N-Pyrrolyl, Cyano, Nitro oder mit der Gruppe OX substituiert sein kann, wobei X die oben angegebene Bedeutung hat, sowie deren Säureadditionssalze, eine gute Wirkung gegen Insekten und Milben zeigen.

Als besonders wirksam haben sich solche 1,2,4-Triazolderivate der Formel I erwiesen, bei denen

R¹, R² Phenyl oder Halophenyl, wobei Halogen ein- oder mehrfach vorhanden ist, R³ Phenyl, C₁₋₅-Alkylphenyl, C₁₋₃-Alkyl, C₂₋₃-Alkenyl, C₂₋₃-Alkyl, C₁₋₃-Alkyl-naphthyl oder Di-halocyclopropyl-C₁₋₃-alkyl und X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten.

Der Begriff Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Jod.

Die erfindungsgemäßen 1,2,4-Triazolderivate und deren Säureadditionssalze lassen sich herstellen, indem man 1,2,4-Triazol-5-one oder 1,2,4-Triazol-5-thione der allgemeinen Formel II



(II)

worin R¹ und R² die in der Formel I angegebene Bedeutung haben und X für Sauerstoff oder Schwefel steht, mit einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel III

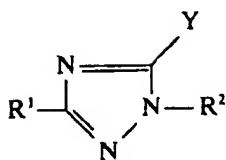


(III)

worin

R₃ die in Formel I angegebene Bedeutung hat und Y für Halogen oder eine Fluchtgruppe, wie eine Alkylsulfonyloxy- oder eine Arylsulfonyloxy-Gruppe steht, in Gegenwart einer Base, wie zum Beispiel Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxid, Natriumhydrid oder Kalium-tert.-butylat, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels, zur Reaktion bringt.

Die erfindungsgemäßen 1,2,4-Triazolderivate der Formel I lassen sich aber auch durch eine Substitutionsreaktion herstellen, indem man Verbindungen der allgemeinen Formel IV



(IV)

5

in der Y Chlor, Brom, Jod oder eine Fluchtgruppe, wie eine Alkylsulfonyloxy- oder eine Arylsulfonyloxy-Gruppe bedeutet, mit einem Alkohol oder einem Thioalkohol der allgemeinen Formel V

HZR³

(V),

10

worin

R³ die in Formel I angegebene Bedeutung hat und Z für Sauerstoff oder Schwefel steht, in Gegenwart einer Base wie zum Beispiel Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxid, Natriumhydrid oder Kalium-tert.-butylat, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels, zur Reaktion bringt.

15

Die erfindungsgemäßen 1,2,4-Triazolderivate der Formel I, worin Z für eine Sulfinyl- oder Sulfonyl-Gruppe steht, lassen sich herstellen, indem man Verbindungen der Formel I, worin Z für Schwefel steht, mit einem Oxidationsmittel, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels, zur Reaktion bringt.

Als Oxidationsmittel eignen sich zum Beispiel Wasserstoffperoxid, Natriumperjodat, Persäuren oder Kaliumpermanganat.

20

Zur Herstellung der Säureadditionssalze der Verbindungen der Formel I werden die Verbindungen I mit den gewünschten Säuren auf übliche Weise umgesetzt, beispielsweise durch Lösen der Verbindungen der Formel I in einem geeigneten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, wie z. B. Chlorwasserstoff oder konzentrierte Salzsäure. Der resultierende Niederschlag des Säureadditionssalzes kann anschließend, z. B. durch Filtrieren, abgetrennt werden.

25

Als Lösungsmittel sind an sich alle Lösungsmittel oder Gemische derselben untereinander geeignet, die gegenüber den Reaktanden inert sind.

Genannt seien beispielsweise aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die auch chloriert sein können, wie Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichlorethylen und Chlorbenzol; Ether wie Diethylether, Methylethylether, Däso-propylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Benzonnitril; Ester wie Ethylacetat und Amylacetat; Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid sowie Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

30

Die Umsetzung kann innerhalb eines weiten Temperaturbereiches durchgeführt werden. Im allgemeinen wird sie bei einer Temperatur zwischen -20°C und dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise zwischen 20°C und 200°C, durchgeführt.

35

Die Umsetzung wird unter dem Druck der Umgebung durchgeführt, wenngleich sie auch bei erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden könnte.

Die nach dem oben genannten Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Verbindungen können nach an sich üblichen Methoden aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, beispielsweise durch Abdestillieren des eingesetzten Lösungsmittels bei normalem oder vermindertem Druck, durch Ausfällen mit Wasser oder durch Extraktion.

40

Ein erhöhter Reinheitsgrad kann z. B. durch säulenchromatographische Aufreinigung sowie durch fraktionierte Destillation oder Kristallisation erreicht werden.

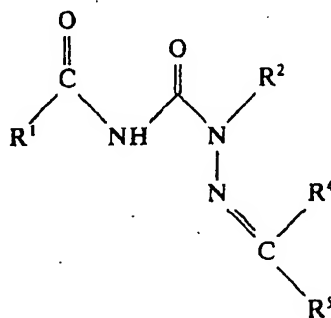
45

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen ausnahmslos farb- und geruchslose Flüssigkeiten sowie Kristalle dar, die schwerlöslich in Wasser, bedingt löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Petrolether, Hexan, Pentan und Cyclohexan, gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff, in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol und Xylol, in Ethern wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, in Carbonsäurenitrilen wie Acetonitril, in Alkoholen wie Methanol und Ethanol, in Carbonsäureamiden wie Dimethylformamid, und in Sulfoxiden wie Dimethylsulfoxid, sind.

50

Die als Ausgangsmaterial verwendeten 1,2,4-Triazol-5-one oder 1,2,4-Triazol-5-thione der Formel II werden erhalten, wenn man Acylharnstoffe der allgemeinen Formel VI

55



(VI)

60

65

worin R¹ und R² die in Formel I angegebene Bedeutung haben und R⁴ und/oder R⁵ für Wasserstoff, C₁-6-Alkyl oder Phenyl stehen, mit einer starken Mineralsäure wie Schwefel- oder Salzsäure oder einer organischen Säure wie p-Toluolsulfonsäure, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels, zur Reaktion bringt.

Die Acylharnstoffe der Formel VI lassen sich wiederum herstellen, indem man Acylisocyanate oder Acylisothiocyanate der allgemeinen Formel VII



worin R¹ die in Formel I und X die in Formel II angegebene Bedeutung haben, mit Hydrazonen der allgemeinen Formel VIII



worin R² die in Formel I und R⁴ und R⁵ die in Formel VI angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels, zur Reaktion bringt.

Die Acylisocyanate oder Acylisothiocyanate der Formel VII sowie die Hydrazone der Formel VIII sind entweder bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Die als Ausgangsmaterial der Formel IV verwendeten 1,2,4-Triazol-5-alkyl- und 1,2,4-Triazol-5-arylsulfonate lassen sich durch Umsetzung des 1,2,4-Triazol-5-ons der Formel II z. B. mit p-Toluolsulfonsäure in Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure oder mit Mesylchlorid in Gegenwart von Pyridin erhalten.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten Halogentriazole der allgemeinen Formel IV lassen sich durch Umsetzung des 1,2,4-Triazol-5-ons oder des 1,2,4-Triazol-5-thions der Formel II z. B. mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid erhalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen haben eine insektizide und akarizide Wirkung und sind somit zur Bekämpfung einer Vielfalt von Insekten und Milben, einschließlich tierischer Ektoparasiten, in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien geeignet. Beispielsweise seien genannt Lepidopteren wie *Plutella xylostella*, *Spodoptera littoralis*, *Heliothis armigera* und *Pieris brassicae*; Dipteren wie *Musca domestica*, *Ceratitis capitata*, *Erioischia brassicae*, *Lucilia sericata* und *Aedes aegypti*; Homopteren einschließlich Blattläusen wie *Megoura viciae* und *Nilaparvata lugens*; Coleopteren wie *Phaedon cochleariae*, *Anthonomus grandis* und Cornrootworm (*Diabrotica* spp., z. B. *Diabrotica undecimpunctata*); Orthopteren wie *Blattella germanica*; Zecken wie *Boophilus microplus* und Läuse wie *Damalinea bovis* und *Linognathus vituli* sowie Spinnmilben wie *Tetranychus urticae* und *Panonychus ulmi*.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen kann in Konzentrationen von 0,00005 bis 5,0%, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1% erfolgen, worunter das Gewicht in Gramm Wirkstoff in 100 ml Zubereitung zu verstehen ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen akariziden/insektiziden Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel, wie zum Beispiel Insektizide, Akarizide oder Fungizide, je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden.

Eine Förderung der Wirkintensität und der Wirkungsgeschwindigkeit kann zum Beispiel durch wirkungssteigernde Zusätze, wie organische Lösungsmittel, Netzmittel und Ole erzielt werden. Solche Zusätze lassen daher gegebenenfalls eine Verringerung der Wirkstoffdosierung zu.

Als Mischungspartner können außerdem Phospholipide verwendet werden, zum Beispiel solche aus der Gruppe Phosphatidylcholin, den hydrierten Phosphatidylcholinen, Phosphatidylethanolamin, den N-Acylphosphatidyl-ethanolaminen, Phosphatidylinositol, Phosphatidylserin, Lysolecithin und Phosphatidylglycerol.

Zweckmäßig werden die gekennzeichneten Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls Haft-, Netz-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfraktionen und Pflanzenöle.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralien, zum Beispiel Bentonit, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkstein und pflanzliche Produkte, wie zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyethylenalkylphenylether, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

Der Anteil des bzw. der Wirkstoffe(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren.

Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 10 bis 90 Gewichtsprozent Wirkstoffe, etwa 90 bis 10 Gewichtsprozent flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe.

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen etwa 100 bis 3000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low-Volume und Ultra-Low-Volume-Verfahren ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Die Herstellung dieser Zubereitungen kann in an sich bekannter Art und Weise, zum Beispiel durch Mal- oder Mischverfahren, durchgeführt werden. Gewünschtenfalls können die Einzelkomponenten auch erst kurz vor ihrer Verwendung gemischt werden, wie es zum Beispiel in sogenannten Tankmixverfahren in der Praxis durchgeführt wird.

Zur Herstellung der Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

a) Spritzpulver

20 Gewichtsprozent	Wirkstoff	
35 Gewichtsprozent	Bleicherde	
8 Gewichtsprozent	Calciumsalz der Ligninsulfonsäure	15
2 Gewichtsprozent	Natriumsalz des N-Methyl-N-oleyl-taurins	
35 Gewichtsprozent	Kieselsäure	

b) Paste

45 Gewichtsprozent	Wirkstoff	20
5 Gewichtsprozent	Natriumaluminiumsilikat	
15 Gewichtsprozent	Cetylpolyglycoether mit 8 Mol Ethylenoxid	
2 Gewichtsprozent	Spindelöl	
10 Gewichtsprozent	Polyethylenglycol	
23 Teile	Wasser	25

c) Emulsionskonzentrat

20 Gewichtsprozent	Wirkstoff	
75 Gewichtsprozent	Isophoron	
5 Gewichtsprozent	Mischung aus Nonylphenylpolyoxyethylen und Calciumdodecylbenzosulfonat	30

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Beispiel 1

3-(2,6-Difluorphenyl)-5-methylthio-1-phenyl-1H-1,2,4-triazol

1 g (3,5 mMol) 3-(2,6-Difluorphenyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-thion werden in 15 ml Dimethylformamid gelöst und mit 86 mg (3,8 mMol) 55%igem Natriumhydrid versetzt. Man rührt 1 Stunde bei 40°C und kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab. Dann tropft man eine Lösung von 0,68 g (4,8 mMol) Methyljodid in 5 ml Dimethylformamid hinzu und rührt 3 Stunden bei 30°C nach. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gegossen und mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen wird aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,0 g (96% der Theorie)

DC: Laufmittel = Hexan : Essigester = 1 : 1

$R_f = 0,62$

Fp.: 74–75°C

Beispiel 2

1-(2-Chlorphenyl)-3-(2,6-dichlorphenyl)-5-phenoxy-1H-1,2,4-triazol

0,98 g (10,4 mMol) Phenol werden in 25 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst und mit 0,45 g (10,4 mMol) 55%igem Natriumhydrid versetzt. Man rührt 1 Stunde bei 40°C und kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab. Dann tropft man eine Lösung von 2,5 g (6,9 mMol) 5-Chlor-1-(2-chlorphenyl)-3-(2,6-dichlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol gelöst in 20 ml DMF hinzu und rührt 3 Stunden bei 30°C nach. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gegossen und mit Essigester extrahiert. Die organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan: Essigester = 95 : 5) gereinigt.

Ausbeute: 1,2 g (42% der Theorie)

DC: Laufmittel = Hexan : Essigester = 1 : 1

$R_f = 0,67$

Fp.: 120–121°C

Herstellung des Ausgangsmaterials

3-(2,6-Difluorbenzoyl)-1-phenyl-1-isopropylidenamino-thioharnstoff

5 4,2 g (28 mMol) 1-Phenyl-2-propanonhydrazon wurden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit 5,6 g (28 mMol) 2,6-Difluorbenzoylisothiocyanat, in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst, versetzt. Nach einer Stunde wurden 150 ml Pentan hinzugefügt und der Niederschlag abgesaugt. Es wurde bei 50°C im Vakuum (200 mbar) getrocknet.

10 Ausbeute: 4,4 g (45% der Theorie)
 DC: Laufmittel = Hexan : Essigester = 1 : 1
 $R_f = 0,56$
 Fp.: 137 – 138°C

3-(2,6-Difluorphenyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-thion

15 3,8 g (10,9 mMol) 3-(2,6-Difluorbenzoyl)-1-phenyl-1-isopropylidenaminothioharnstoff wurden in einem Gemisch aus 38 ml Ethanol und 38 ml konzentrierter Salzsäure 1 Stunde auf 100°C erhitzt. Anschließend wurde auf 0°C abgekühlt und der Niederschlag abgesaugt. Nach Waschen mit wenig kaltem Wasser bis zur Säurefreiheit, wurde bei 70°C über P_2O_5 (200 mbar) getrocknet.

20 Ausbeute: 2,5 g (79% der Theorie)
 DC: Laufmittel = Hexan : Essigester = 1 : 1
 $R_f = 0,37$
 25 Fp.: 189°C

In analoger Weise werden die weiteren Verbindungen hergestellt.

30	Beispiel Nr.	Verbindung	physik. Konstante		
			n_D^{20}	Fp. °C	R_f
	3	1-(2-Chlorphenyl)-3-(2,6-dichlorphenyl)-5-methoxy-1 H-1,2,4-triazol		155	
35	4	1-(2-Chlorphenyl)-3-(2,6-dichlorphenyl)-5-phenylthio-1 H-1,2,4-triazol			0,55*)
	5	3-(2,6-Dichlorphenyl)-5-methoxy-1-phenyl-1 H-1,2,4-triazol		98–99	
	6	3-(2,6-Dichlorphenyl)-1-phenyl-5-phenoxy-1 H-1,2,4-triazol		84–85	
40	7	5-Benzylthio-3-(2,6-dichlorphenyl)-1-phenyl-1 H-1,2,4-triazol		125–126	
	8	5-Benzylthio-3-(2,6-dichlorphenyl)-1-phenyl-1 H-1,2,4-triazol		81–82	
	9	3-(2,6-Dichlorphenyl)-5-propargyloxy-1-phenyl-1 H-1,2,4-triazol		100–101	
45	10	3-(2,6-Dichlorphenyl)-5-isopropoxy-1-phenyl-1 H-1,2,4-triazol		97–98	
	11	3-(2,6-Dichlorphenyl)-5-[2-(2,2-difluorcyclopropyl)-ethoxy]-1-phenyl-1 H-1,2,4-triazol		95–96	
	12	3-(2,6-Dichlorphenyl)-5-methylthio-1-phenyl-1 H-1,2,4-triazol		79–80	
50	13	5-Allylthio-3-(2,6-dichlorphenyl)-1-phenyl-1 H-1,2,4-triazol	1,6131		
	14	3-(2,6-Dichlorphenyl)-5-isopropylthio-1-phenyl-1 H-1,2,4-triazol		55–56	
	15	3-(2,6-Dichlorphenyl)-1-phenyl-5-phenylthio-1 H-1,2,4-triazol		81–82	
55	16	5-Benzylthio-1-(2-chlorphenyl)-3-(2,6-dichlorphenyl)-1 H-1,2,4-triazol			0,63*)
	17	5-Benzylthio-1-(2-chlorphenyl)-3-(2,6-dichlorphenyl)-1 H-1,2,4-triazol	1,6382		
	18	5-(4-Biphenylmethoxy)-3-(2,6-dichlorphenyl)-1-phenyl-1 H-1,2,4-triazol		137–138	
60	19	3-(2,6-Dichlorphenyl)-1-phenyl-5-(4-tert.-butylbenzyloxy)-1 H-1,2,4-triazol	1,5935		
	20	3-(2,6-Dichlorphenyl)-1-phenyl-5-(1-phenylethylthio)-1 H-1,2,4-triazol	1,6241		

*) Laufmittel = Hexan : Essigester = 1 : 1.

65 Die nachfolgenden Beispiele zeigen die biologische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Anwendungsbeispiel A

Wirkung kurativer Blattbehandlung der Buschbohne (*Phaseolus vulgaris nanus* Aschers.) gegen bewegliche Stadien der Gemeinen Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae* Koch)

Im warmen Gewächshaus werden Sämlinge der Buschbohne bis zur vollständigen Entwicklung der Primärblätter angezogen und dann mit Blattstücken belegt, die von *Tetranychus urticae* befallen sind. Einen Tag später werden die Blattstücke entfernt. Die Pflanzen werden mit einer 0,1% Wirkstoff enthaltenden wäßrigen Zubereitung tropfnaß gespritzt. Nach 7 Tagen bei 22–24°C wird der Anteil toter beweglicher Stadien von *Tetranychus* an den behandelten und an unbehandelten Pflanzen bestimmt.

Die Wirkung der Behandlung berechnet nach Abbott ergibt für die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Beispielen 1, 2, 4–6, 8–14 und 16 eine Mortalitätsrate von 80 bis 100%.

Anwendungsbeispiel B

Wirkung kurativer Blattbehandlung der Buschbohne (*Phaseolus vulgaris nanus* Aschers.) gegen Eier der Gemeinen Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae* Koch)

Im warmen Gewächshaus werden Sämlinge der Buschbohne bis zur vollständigen Entwicklung der Primärblätter angezogen und dann mit adulten Weibchen von *Tetranychus urticae* besetzt. Einen Tag später werden die Pflanzen mit den inzwischen abgelegten Eiern tropfnaß mit 0,1% Wirkstoff enthaltender wäßriger Zubereitung gespritzt. Nach 7 Tagen bei 22–24°C wird der Anteil abgestorbener Eier an behandelten und unbehandelten Pflanzen bestimmt. Daraus wird nach Abbott die Wirkung der Behandlung berechnet.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß den Beispielen 3–7, 13 und 14 zeigten 80 bis 100% Wirkung (Berechnung nach Abbott).

Anwendungsbeispiel C

Wirkung kurativer Behandlung der Ackerbohne (*Vicia faba* L.) gegen die Schwarze Bohnenlaus (*Aphis fabae* Scop.)

Im warmen Gewächshaus werden Sämlinge der Ackerbohne (*Vicia faba*) bis zu etwa 6 cm Höhe angezogen, eine Pflanze je Topf. Die Pflanzen werden dann mit Zuchtmaterial der Schwarzen Bohnenlaus (*Aphis fabae*) belegt. Nachdem die Pflanzen mit je 100 bis 200 Individuen besiedelt sind, werden sie mit 0,1% Wirkstoff in wäßriger Zubereitung tropfnaß gespritzt und im Gewächshaus bei etwa 24°C aufgestellt. Nach 2 Tagen wird der Anteil abgetöteter Blattläuse ermittelt. Unter Bezug auf unbehandelt gebliebene Kontrolltöpfe wird nach Abbott die Wirkung berechnet.

Die Verbindung gemäß Beispiel 3 zeigte eine 80%ige Wirkung.

- Leerseite -
